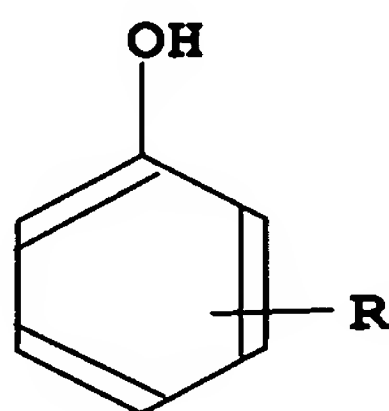


(54) THERMAL-SENSITIVE RECORDING METHOD
(11) JP-A-48-58842
(43) Publication Date: August 17, 1973
(19) JP
(21) Appln. No. 46-93358
(22) Filing Date: November 19, 1971
(71) Applicant: KANZAKI PAPER CO., LTD.
(72) Inventor: Taiji Higaki et al.

CLAIM

A process for thermal-sensitive recording characterized by carrying out a recording by providing a thermal energy topically to a recording member having a color producing material composed of a condensed polymer of a phenol compound with an aldehyde, and a monomer phenol substance having the general structure of



where R shows an alky group having 4 or more carbon atoms, an aromatic hydrocarbon, an alicyclic hydrocarbon and an aralkyl group, in a polymerization ratio of 9:1 to 1:9, and a leuco dye as a chromogen, contained in the form of solids at the surface and/or at the inside of a supporting sheet.

BEST AVAILABLE COPY

9. W2608-01

① 日本国特許庁

公開特許公報

昭和 46 年 11 月 19 日

特許庁長官 井 土 武 久 殿



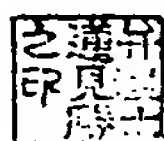
1 発明の名称
感熱記録方法

2 発明者
兵庫県尼崎市常光寺元町 1 の 11
神崎製紙株式会社 研究所内
佐藤 恒 泰 司

(他 1 名)

3 特許出願人
東京都中央区銀座 4 丁目 9 番 8 号
神崎製紙株式会社
代表者 遠 藤 福 雄

4 代理人
尼崎市常光寺元町 1 の 11
電話大阪 401 - 1231 代
神崎製紙株式会社内
弁理士 (7385) 豊 見



① 特開昭 48 58842

④ 公開日 昭 48. (1973) 8. 17

② 特願昭 46-93358

② 出願日 昭 46. (1971) 11. 19

審査請求 未請求 (全 4 頁)

庁内整理番号

⑤ 日本分類

6946 46

103 K3

明 細 書

発明の名称

感熱記録方法

特許請求の範囲

フェノール化合物とアルデヒドとの縮合重合物、及び一般構造 R (式中 R は炭素数 4 以上のアルキル基、芳香族炭化水素、脂環族炭化水素及びアラアルキル基を示す。) を有する単量体フェノール物質が 9 : 1 ~ 1 : 9 の重合割合から成る発色体と、色原体としてのロイコ染料とを支持シートの表面および/または内部に固体的状態で含有せしめた記録体に局部的に熱エネルギーを附与して記録することとを特徴とする感熱記録方法。

発明の詳細な説明


本発明は感熱記録方法に関するもので、特に記録材料として色原体及び発色体からなる記録形成々分を含有する記録体表面に局部的に熱エネルギーを附与することにより可視像を記録する方法に関するものである。

従来、クリスタルバイオレットラクトンの如き塩基性発色物質とフェノールやクレゾールの如き酸性物質が反応して色を生ずることは O. Fisher, F. Romer が Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 42. 2934 (1909 年) に報告しておりまたこれらの物質を記録形成々分とした記録材料としては、人為的な圧力等を受けて発色する感圧複写紙 (特公昭 42 - 20144) やフェノールの昇温による転移物質と反応して発色する感熱記録材料 (特公昭 45 - 14039) などが知られている。しかし、公知文献に記載の記録形式は記録装置の進歩に伴い、高速反応性、解像性、記録濃度等について改良すべき多くの難点と有していた。

本発明は、これらの目的に適応させ得る記録方法を開発したものである。即ち、本発明の記録方法に使用する記録体は、熱エネルギー源とし色原体及び発色剤が共にシートの表面或いは内部に含有せしめられるか或いは両者が夫々表面及び内部に別々に含有せしめられるものであつて、これら色原体及び発色剤は常温で固体的状態を成してい

る。かゝる色原体として、例えば

9-パラニトロ-3,6-ビス(ジエチルアミノ)-9-キサンタニルオルト、ベンゾインクアミドラクタム、2,8-ジ(4-エチルN-パラトルイルアミノ)-フルオラン、2-(2,4,6-トリメチルフェニルアミノ)-8-ジエチルアミノ-3,6-ベンゾフルオラン等のラクトン環、ラクタム環又はサルトン環を有する化合物から選ばれ、これらは単独では無色か淡色であるが、酸と接触反応して発色する性質をもち、一般にロイコ体染料として知られている。

一方発色体としては、フェノール化合物とアルデヒドとの縮合重合体及び一般構造  (式中 R は炭素数 4 以上のアルキル基、芳香族炭化水素、脂環族炭化水素及びアラアルキル基類を示す) を有する単量体フェノール物質を 9 : 1 ~ 1 : 9 の重量割合で併用するものであり、かゝるフェノール化合物とアルデヒドの縮合重合体の具体例としては p-ter-ブチルフェノールとホルムアルデヒドの縮合重合体、p-オクチルフェノールとホル

る場合には懸濁粒子が乾燥後にシート表面に固着するに十分な量の懸濁剤、例えばポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、カゼイン、澱粉等を懸濁液中に添加しておくことが望ましいが、しかしこれは必ずしも必要ではない。何故ならば、発色剤の一部としての前記縮合重合体はその量の増加に応じて若干の接着力を示し、かつキャレンダー掛けなどによつて粒子をシートに押し込むように処理することによつて粒子の脱落を十分に防止し得るからである。またかゝる懸濁分散液は、更にカセイソーダ、カセイカリ、アンモニア及び低級アミン類或いはそれらの塩基性塩、尿素、チオ尿素等の塩基性物質によつて系の pH を 6 ~ 11 に調節しておくことにより、記録体のカブリ防止に極めて顕著な効果をもたらすことが確認されている。本発明に使用する記録体においてシート内部或いは表面に固体状で存在する色原体及び発色体は必ずしも夫々が独立した微細な粒子に限定されるものではないが、記録体の加工の容易性から通常 1 ~

特開 昭48-58842 (2)

ムアルデヒドの縮合重合体、p-ベンジルフエノールとホルムアルデヒドの縮合重合体、フェノールとアセトアルデヒドの縮合重合体、クレゾールとホルムアルデヒドの縮合重合体などがあり、又置換フェノール単量体としては p-フェニルフェノール、p-ter-ブチルフェノール、p-オクチルフェノール、p-ペンチルフェノール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、p-ベンジルフエノール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-800-イソブタンなどが挙げられる。これら発色体は常温で固体状態であり、かつサーモグラフ温度では溶融する性質を持つものに限られるが、特に発色体を支持シートに含有せしめるのに水性分散液の形態で適用する場合には、乾燥のための加熱に耐えて発色を生じないよう少くとも 80℃ 以上の融点を持つことが望ましい。

而して上記色原体及び発色体は最も実質的には両者混合の懸濁分散液としてシートの内面または表面に含有せしめられるが、特に表面に塗布され

5μ の粒子径の粒子状で存在せしめられる。

かくして得られる記録体は、発熱素子、熱伝達素子等を直接シート表面に接触して熱的な信号をパルス状に印加するか、又は赤外線等の所謂信号熱線を附与することにより、熱エネルギーを注入される。

斯くして附与されたパルス状の熱信号又は赤外線等の所謂熱線信号は記録体の信号印加部分に相対する部分の発色体を感解し、同時に共存する無色の色原体と接触反応して可視的な記録像を現出する。

本発明はかゝる方法を採用するため記録体においては色原体をマイクロカプセル等の隔壁によつて発色体から隔離保護する必要がなく、勿論他の不活性物質、例えば高分子皮膜等で相互に分離させる必要もない。熱的エネルギーを受けて始めて発色反応が開始するもので通常の放置状態で発色することはない。

而して本発明の記録方法に於て記録体は発色体としてフェノール化合物とアルデヒドの縮合重合体

及び置換フェノール単量体を併用していることから、ロイコ染料との間の発色濃度が著しく向上することが判つた。これは混合にしたことによる共融点はその成分の何れよりも低くなつて熱応答性を向上させることが出来、色原体との反応性が良くなることに基づくものである。

又、前記の如く発色体の併用により生じる共融点と同じ融解点を有する単量体或いは重合体を各々単独で使用了る場合を比較しても、併用による方が発色の飽和濃度がはるかに向上することも判つた。これらの利点は発熱素子、熱伝達素子を直接接触した状態で熱的信号がパルス状に印加される所謂高速プリンターに最も効果的な記録方法を提供するのである。

以下本発明の実施例を記載するが勿論発明の要旨を出ない範囲でのもので決して限定するものではない。

実施例 1

p-フェニルフェノール(融点 169°C)と、p-フェニルフェノールホルムアルデヒド 1:1 の縮

実施例 2

p-フェニルフェノールと p-ter-ブチルフェノール・ホルムアルデヒド 1:1 の縮合重合体(融点 128~131°C)を 1 対 1 の重量比で混合し実施例 1 と同じ方法で A 成分を作成した。一方 3-ジエチルアミノ-4,7-ジメチルフルオラン(融点 210°C)と 10 重量部と 3,3-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)フタリド(融点 189°C) 10 重量部を用いて実施例 1 と同じ方法で B 成分を作成した。次いで A 成分 75 重量部、B 成分 15 重量部及び 50 名のスチレン・ブタジエン共重合物を含むラテックス(米国ダウケミカル社製商品名ダウ 620) 10 重量部を混合して得た組成物を原紙に乾燥重量で 5 g/m²塗布して記録体を得た。

熱活字を以つて熱模様を伝導する方式の装置を使用しこの記録体の塗布層表面に可視像記録した。得られた記録像は極めて鮮明にして且つ紫外線に対しても安定であつた。

実施例 3

p-フェニルフェノールとホルムアルデヒドが

特開 昭48-58842 (3)

合重合物(融点 143~146°C)を 6 対 4 の重量比で混合しこの系を 180°C で融解し冷却後ボールミルで粉碎して粒径 5~8 ミクロンの微粉とした。この混合融解微粉 20 重量部を燐燐変性酸粉(オランダ国 W.A スコルテン社製商品名ニールガム A-85)の 20 名水溶液 10 重量部と水 70 重量部中に分散せしめた。これを A 成分とする。一方、2,6-ビス-ジエチルアミノフルオラン(融点 172~174°C) 20 重量部をリン燐変性酸粉 20 名水溶液 10 重量部と水 70 重量部中に混入し、ロイコ染料の粒径が 2~3 ミクロンになるまでボールミルにて分散した。これを B 成分とする。次いで A 成分 75 重量部、B 成分 15 重量部及び 50 名のスチレン・ブタジエン共重合物を含むラテックス(米国ダウケミカル社製商品名ダウ 620) 10 重量部を混合して得た組成液を原紙に乾燥重量で 5 g/m²塗布して記録体を得た。熱針を以つて走査し熱模様を伝導する方式の装置を使用しこの記録体の塗布層表面に可視像記録した。得られた記録像は極めて鮮明にして且つ紫外線に対しても安定であつた。

1:1 の縮合共重合物(融点 143~146°C)と 4,4-イソプロピリデンジフェノール(融点 156~159°C)とが 4:6 の重合比で混合し、実施例 1 と同じ方法で A 成分を作成した。

一方 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン(融点 235°C) 20 重量部を用いて実施例 1 と同じ方法で B 成分を作成した。

次いで A 成分 75 重量部、B 成分 15 重量部及び 50 名のヒドロキシエチルセルローズ 10 重量部を混合して得た組成物を原紙に乾燥重量で 5 g/m²塗布して記録体を得た。

マトリックスタイプの熱針を以つて熱模様を伝導する方式の装置を使用しこの記録体の塗布層表面に可視像記録した。得られた記録像は極めて鮮明にして且つ紫外線に対しても安定であつた。

実施例 4

p-フェニルフェノール、p-フェニルフェノールホルムアルデヒド 1:1 の縮合重合物を単に混合しこれをボールミルにて粒径を 5~8 ミクロンに粉碎して使用した以外は実施例 1 と全く同様

にして記録体を得、記録した結果極めて鮮明にして且つ紫外線に対しても安定な記録像が得られた。

実施例 8

p-フェニルフェノールとパラ-ter-ブチルフェノール・ホルムアルデヒドが1:1の結合重合体(融点143~146℃)とp-フェニルフェノール(融点169℃)とが1:1の重合比で混合し、この系を180℃で融解し冷却後ボールミルで粉碎して粒径5~8ミクロンの微粉とし、これを使用し実施例1と全く同じ方法で記録体を得、記録した結果極めて鮮明にして且つ紫外線に対しても安定な記録像を得た。

5 添付書類の目録

(1) 願書副本	1 通
(2) 明細書	1 通
(3) 委任状	1 通

6 前記以外の発明者

兵庫県尼崎市常元町1の11
 旭硝子株式会社研究所内
 三宅 昌 夫